MOLDED ARTICLE OF STYRENIC POLYMER

Patent number:

JP3124736 1991-05-28

Publication date:

OKI YUICHI; FUNAKI KEISUKE

Inventor: Applicant:

IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- international:

C08.17/04; B29C71/00; C08F12/00; C08F12/08; C08.17/00; C08J7/02; C08J7/18; C08L25/00; D06M10/00; D06M15/00; B29K25/00; B29C71/00; C08F12/00; C08L25/00; D06M10/00; D06M15/00; D0

C08J7/04; C08J7/18; C08L25/00

- european:

Application number: JP19890261952 19891009 Priority number(s): JP19890261952 19891009

Report a data error here

Abstract of JP3124736

PURPOSE:To prepare the title molded article excellent in the printing properties, resistance to boiling, and adhesive properties by molding a styrenic polymer (compsn.) with a syndiotactic structure and specifically treating at least a part of the surface of the product to bring the surface tension of the treated part above a specified value. CONSTITUTION:A styrenic polymer (compsn.) (e.g. polystyrene) with a syndiotactic structure is molded, and at least a part of the surface of the product is subjected to a chemical treatment (e.g. a treatment with a chemical) and/or a physical treatment (e.g. corona discharge) to bring the surface tension of the treated part to 35dyne/cm or lighter.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑲ 日本国特許庁(JP)

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-124736

®Int. Cl.⁵		識別記号	庁	内整理番号		43公開	平成3年(1991)5月28日
C 08 J B 29 C 7	7/00 1/00	3 0 3		8720-4F 8115-4F					
C 08 F 1 C 08 J	12/08 7/00	M J T 3 0 1		7445-4 J 8720-4 F					
		3 0 2 3 0 4		8720-4F 8720-4F					
	7/02	3 0 5 3 0 6 CET		8720-4F 8720-4F 8720-4F					
// C 08 J	7/18 7/04	CET	Z	8720-4F 8720-4F 7446-4F					
B 29 K 2	25:00 25:00	CLI	L	7440 41					
0 00 L 1	-0.00				審査請求	未請求	請求項の数	3	(全7頁)

図発明の名称 スチレン系重合体の成形体・

②特 願 平1-261952 ②出 願 平1(1989)10月9日

⑩発 明 者 大 木 祐 一 兵庫県姫路市飾磨区妻鹿1513-7

⑩発 明 者 舟 木 圭 介 千葉県市原市今津朝山216番地

⑩出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

個代 理 人 弁理士 大 谷 保

明細鬱

1. 発明の名称

スチレン系重合体の成形体

- 2. 特許請求の範囲
- (1)シンジオタクチック構造を有するスチレン 系重合体または該重合体の組成物からなり、少な くとも表面の一部に化学的処理及び/あるいは物 理的処理を施し、当該処理部分の表面張力が35 dyne/cm以上であることを特徴とするスチレン系 重合体の成形体。
- (2) 成形体がフィルム、シートあるいは繊維状である請求項1のスチレン系重合体の成形体。
- (3) 成形体が、少なくとも一方向に延伸された. ものである請求項1のスチレン系重合体の成形体。
- 3. 発明の詳細な説明

〔産業の利用分野〕

本発明はスチレン系重合体の成形体に関し、詳しくは特定の素材からなる成形体であって、その表面に一定の処理を施すことにより得られる表面 張力の改替された成形体に関する。 (従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンやアタクチックポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等の成形品において、その表面への印刷や通常行われる積層に対して、印別性、積層の接着強度の向上等が図られ、表面張力の改善されたものが知られている。

しかし、これらの樹脂は表面張力は改善されているものの、樹脂そのものの物性が不充分であるため用途が限定されていた。例えば、ポリオレフィンやアタクチックポリスチレンにおいては、耐性が不足であり、ポリエチレンテレフクレートにおいては、耐水性、耐湿性に問題がある。従って、これらは、過酷な環境下においては使用に耐えないものであった。

本発明者らが先に提案したシンジオタクチック 構造を有するスチレン系重合体は、耐然性、耐薬 品性、耐水性、電気絶縁性に優れ、特にその延伸 成形体(フィルム、シート、繊維)は力学物性、寸 法安定性に優れており、上記の樹脂が使用を制限 されている分野などへの広い利用が期待されている。(特願昭63-3847号明細書)

このシンジオタクチック構造を有するスチレン 系重合体は、上記従来樹脂に比較して、耐熱性、耐水性、耐湿性等に優れているが、溶融成形ある いは延伸成形などにより得られるフィルムやシートなどの成形体は、その表面張力が小さく、印刷 や積層等を行う場合、その適性は必ずしも満足で きるものではなかった。

そこで、本発明者らはこの優れた物性を有する スチレン系重合体を素材として、印刷、積層等に 好適な表面物性を有する成形体を開発すべく観意 研究を重ねた。

その結果、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる成形体の表面に、化学的、物理的処理を施すことにより目的とする成形体を得ることを見出した。本発明はかかる知見に基ついて完成したものである。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明はシンジオタクチック構造を

以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミベ ンタッドで30%以上、好ましくは50%以上の シンジオタクティシティーを有するポリスチレン. ポリ(アルキルスチレン), ポリ(ハロゲン化スチ レン), ポリ(アルコキシスチレン), ポリ(ビニル 安息香酸エステル), これらの水素化重合体およ びこれらの混合物、あるいはこれらの構造単位を 含む共重合体を指称する。なお、ここでポリ(ア ルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン). ポリ(エチルスチレン), ポリ(プロピルスチレン), ポリ(プチルスチレン), ポリ(フェニルスチレン). ポリ(ビニルナフタレン), ポリ(ビニルスチレン), ポリ(アセナフチレン)などがあり、ポリ(ハロゲ ン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン). ポリ(プロモスチレン)。ポリ(フルオロスチレン) などがある。また、ポリ(アルコキシスチレン) としては、ポリ(メトキシスチレン), ポリ(エト キシスチレン)などがある。これらのうち特に好 ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン. ポリ(p ーメチルスチレン), ポリ(m ーメチルス

有するスチレン系重合体または該重合体の組成物からなり、少なくとも表面の一部に化学的処理及び/あるいは物理的処理を施し、当該処理部分の表面張力が35dyne/cm以上であることを特徴とするスチレン系重合体の成形体を提供するものである

チレン)、ポリ(p-ターシャリープチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、またスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体をあげることができる(特開昭 6 2 - 187708号公報)。

更に、スチレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、プテン、ヘキゼン、オクテン等のオレフィンモノマー、プタジェン、イソプレン等のジェンモノマー、環状ジェンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等をあげることができる。

またこのスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が 10,000 以上 3,000,000 以下のものが好ましく、とりわけ50,000 以上 1,500,000 以下のものが最適である。ここで重量平均分子量が 10,000 未満であると、延伸が充分にできない。さらに、分子量分布につ

いてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能であるが、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が 1.5以上8以下が好ましい。なお、このシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、従来のアタクチック構造を存すのスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。このようなシンジオタクチック構造を存ってるスチレン系制間は、例えば不活性炭化合物及び水とトリアルキルスチレン系単量体(上記スチレン系単量体(上記スチレン系単量体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)につ

本発明に用いる素材は、基本的には上記スチレン系重合体からなるが、このスチレン系重合体に、 一般に使用されている他の樹脂、ゴム、無機微粒

いては特開平1-46912号公報, これらの水 素化重合体は特開平1-178505号公報に記

敬された手法により得ることができる。

ルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロ ンチウム、炭酸パリウム、燐酸パリウム、硫酸パ リウム、亜燐酸パリウム等のIA族元素化合物、 二酸化チタン(チタニア)、一酸化チタン、窒化チ タン、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、一酸化 ジルコニウム等のNA族元素化合物、二酸化モリ ブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等の VIA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン 等のVIA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバ ルト等の個族元素化合物、沃化第一調等の1B族 元素化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等の IB 族元素 化合物、酸化アルミニウム(アルミナ)、水酸化ア ルミニウム、弗化アルミニウム、アルミノシリケ ート(珪酸アルミナ, カオリン, カオリナイト) 等のⅢB族元素化合物、酸化珪素(シリカ、シリ カゲル), 石墨, カーポン, グラファイト, ガラ ス等の IV B 族元素化合物、カーナル石、カイナイ ト. 雲母(マイカ、キンウンモ)、パイロース鉱等 の天然鉱物の粒子が挙げられる。この無機微粒子 の平均粒径は、特に制限はないが、好ましくは

子、酸化防止剂、核剤、可塑剤、相溶化剂、着色 剤、帯電防止剤などを添加した組成物からなるも のでもよい。

ここで好適に使用できる無機微粒子としては、 IA族, IIA族, IVA族, VIA族, VIA族, VIIA族, VIIA族, IB族, IB族, IIB族, IVB族元素の酸化物, 水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭 酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン 酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの 含水化合物、それらを中心とする複合化合物。天 然鉱物粒子などがある。具体的には、弗化リチウ ム、硼砂(硼酸ナトリウム含水塩)等のしA族元素 化合物、炭酸マグネシウム、 燐酸マグネシウム、 酸化マグネシウム(マグネシア)、塩化マグネシウ ム、酢酸マグネシウム、非化マグネシウム、チタ ン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグ ネシウム含水塩(タルク)、炭酸カルシウム、燐酸 カルシウム、亜燐酸カルシウム、硫酸カルシウム (石膏)、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウ ム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カ

0.01~100μm、より好ましくは 0.01~ 3μmで、組成物中の含量は 0.001~3重量 %、好ましくは 0.001~1重量%である。

また、前述の無機微粒子は成形体表面の骨り性を改善する上で、効果的な成分であるが、本発明の目的を阻害しない限り、他の種類あるいは他の粒径の微粒子、無機充塡材等を含むものであってもよい。

上記無機微粒子は、最終的な成形品すなわちフィルム、シート等に含有されるが、含有させる方法に限定はない。例えば、スチレン系単量体の近合中の任意の過程で添加あるいは折出させる方法、溶融押出する任意の過程で添加する方法が挙げられる。

一方、上述したシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と共に用いることのできる他の制脂としては、各種のものがあるが、例えば、アタクチック構造のスチレン系重合体、アイソタクチック構造のスチレン系重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリフェニレンエーテル

等は、前述のシンジオタクチック構造のスチレン 系重合体と相溶しやすく、延伸用予備成形体(原 反シート, フィルム等)を作成するときの結晶化 の制御に有効で、その後の延伸性が向上し、延伸 条件の制御が容易で、且つ力学物性に優れたフィ ルムを得ることができる。このうち、アタクチッ ク構造および/またはアイソタクチック構造のス チレン系重合体を含有させる場合、シンジオタク チック構造のスチレン系重合体と同様のモノマー からなるものが好ましい。また、これら相溶性樹 脂成分の含有剤合は70~1重量%、特に好まし くは50~2重量%とすればよい。ここで相溶性 樹脂成分の含有割合が70重量%を超えると、シ ンジオタクチック構造のスチレン系重合体の長所 である耐熱性等が損なわれるため好ましくない。 また、非相溶性樹脂としては、例えば、ポリエチ レン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテ ン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレ ート、ポリプチレンテレフタレート、ポリエチレ ンナフタレート等のポリエステル、ナイロン-6

やナイロン6、6等のポリアミド、ポリフェニレ ンスルフィド等のポリチオエーテル、ポリカーボ ネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエ ーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、 ポリイミド、テフロン等のハロゲン化ビニル系重 合体、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系重 合体、ポリピニルアルコール等、上記相溶性の樹 脂以外はすべて相当し、さらに、上記相溶性の樹 脂を含む架橋樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、 本発明のシンジオタクチック構造のスチレン系重 合体と非相溶であるため、少量含有する場合、シ ンジオタクチック構造のスチレン系重合体中に島 のように分散させることができ、延伸後に程良い 光沢を与えたり、表面のすべり性を改良するのに 有効である。これら非相溶性樹脂成分の含有割合 は、光沢を目的とする場合は50~2重量%、変 面性の制御を目的とする場合、0.001.~5重量 %が好ましい。また、製品として使用する温度が 高い場合は、耐熱性のある樹脂を用いることが好 ましい.

本発明の成形体は、上記の如き素材を成形したものであり、その形態については、特に制限はない。具体的には上記のスチレン系重合体あるいが該組成物により構成される層を少なくとも一層以上合み、加熱、溶融した後、少なくとも一層以上の構成で平面状、線状、円筒状などに押し出され、冷却、固化されたシート状、フィルム状、繊維状成形体や、その成形体を少なくとも一方向に延伸してなる成形体、あるいは上記成形体を少なくともその構成において含む複合体(積層フィルム、機布等)等が挙げられる。

本発明では、このような成形体の表面(一部乃至全部)に、化学的表面処理及び/あるいは物理的表面処理を施し、該成形体の表面処理部分の表面提力を35dyne/cn以上とすることに特徴がある。ここで行う化学的、物理的表面処理は、表面処理後に成形体の表面張力を35dyne/cn以上とし得る処理であれば、特に制限なく種々の方法によることができる。具体的には次のものが挙げられる。

まず、化学的処理としては主に温式処理があり、 例えば①成形体を各種薬品に浸積し、目的の官能 基、本発明においてはカルポニル基を表面に導入 し、またエッチング効果により、表面に多孔性が 造を形成する薬品処理、②成形体をシラン系、チ タン系又はクロム系カップリング剤を含むシリル パーオキサイド溶液に浸漬して表面層を形成する カップリング剤処理、③任意のモノマーあるいは ポリマーを成形体表面にコーティングするモノマ ー、ポリマーコーティング処理、④成形体に各種 化合物の蒸気をその表面にあて、蒸気により表面 エッチングし、また該蒸気の成分と成形体表面の 反応により、該蒸気の成分を表面処理部分に導入 する蒸気処理、⑤成形体に、含酸素官能基を有す る化合物をグラフト重合させる表面グラフト化処 理、⑥成形体を、電解溶液中に浸渍して、該成形 体の表面を還元処理する電気化学処理等が挙げら ns.

このような化学的処理を施す場合、本発明で用いるスチレン系重合体が耐溶剤性に優れているこ

とから、溶解度パラメーター 7 ~ 1 2 (cal/cd) ' で の有機溶剤をはじめ、アタクチックポリスチレン で用いることができる無機(水)溶液、さらにはガス等が、好適に使用される。

ここで物理的処理の場合には、本発明のスチレン系重合体は耐熱性に優れるため、比較的高温で 処理することもでき、例えば従来アタクッチクボ

6 8 1 0 に従い、表面ぬれ試薬により、2 3 C. 5 0 % R H (相対温度) の条件下で測定されたもの である。

このようにして得られた本発明の成形体は、そのまま単独であるいは他の樹脂等と積層することにより、各種用途に使用される。

(実施例)

次に本発明を実施例及び比較例によりさらに詳 しく説明する。

製造例1(スチレン系重合体の製造)

(1)トリメチルアルミニウムと水との接触生成物の調製

アルゴン置換した内容積500㎡のガラス製容器に、硫酸銅5水塩(CuSOa・5HzO)

17.8g(71ミリモル)、トルエン200配及びトリメチルアルミニウム24㎡(250ミリモル)を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体部分を除去して得られた溶液から、更にトルエンを室温下で被圧留去して接触生成物 6.7gを得た。この接触精製物の分子量を凝固点降下法に

リスチレンで不可能であったガラス転移温度以上 の温度で効果的な処理を施すこともできる。

従って、従来よりも短時間で効果的な表面処理が可能であり、その結果得られる成形体は、大面積にわたって均一かつ十分な表面処理が施されている。表面処理の均一性は、その後の加工(印刷、積層等)において、きわめて重要な因子である。

これら上記の如き方法の中では、特に紫外線照射処理, プラズマ処理, フレーム処理, オゾン処理等の方法が好適である。

本発明では、成形体の表面に、上記のような処理を一種あるいは二種類以上組み合わせて行うことにより、あるいは上記処理方法に限らず、他の方法を行うことによって、表面張力を35 dyne/cm以上、好ましくは37 dyne/cm以上の成形体とする。ここで、成形体の表面張力が35 dyne/cm米満では、表面のぬれ性が劣り、印刷インキののりが不十分であったり、接着力の低下を招き、好ましくない。

なお、本発明における表面張力はJIS K

よって測定したところ610であった。

(2)スチレン系重合体の製造

内容積2ℓの反応容器に、特製スチレン↓ℓ、 上記(1)で得られた接触生成物をアルミニウム原 子として5ミリモル、トリイソプチルアルミニウ ムを5ミリモル、ペンタメチルシクロペンタジェ ニルチタントリメトキシド 0.025ミリモルを 用いて90℃で5時間重合反応を行った。反応終 了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶 液で触媒成分を分解後、メタノールで繰返し洗浄 後、乾燥して重合体308gを得た。1.2.4 - トリクロベンゼンを溶媒として、130℃でゲ ルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定 したこの重合体の重量平均分子量は、389,000 重 量平均分子量/数平均分子量は、2.64であった。 また、融点及びい C-NMR 測定によりこの 近合 体はシンジオタクチック構造のポリスチレンであ ることを確認した。

実施例 1

製造例1で製造したポリスチレンを320℃に

て押出成形し、シート状成形体を得た。このシート状成形体の結晶化度は示差走査熱量計により求めたところ14%であった。そのシートを縦・横にそれぞれ延伸倍率3倍ずつ逐次延伸し、厚さ15μmの二軸延伸フィルムを得た。さらに、250℃で熱処理した。

得られたフィルムに、春日電気社製コロナ処理装置(HFS-203)を用い、28W/㎡・minの処理密度条件によってコロナ処理を施した。

コロナ処理したポリスチレン二軸延伸フィルム の表面張力は、50dyne/cmであった。

このフィルムと、線状低密度ポリエチレンフィルム(出光ユニラックス・LS730C, 40 μm、出光石油化学蝌製)を、東洋モートン製2 液型接着剤(AD-308A、AD-308B) を用いて接着し、ラミネートフィルムを作成した。

作成したラミネートフィルムの剝離強度を測定したところ900gの値が得られ、接着力の強いことを示した。なお、表面張力はJIS K6810にに従い、表面ぬれ試薬により、23℃、

同様にした。印刷適性及びボイル処理後の剝離試験は良好であった。

比較例 1

実施例1において、フィルムにコロナ処理を施さなかった。このフィルムの表面張力は33 dyne/cmであり、実施例1と同じ接着性の評価を実施したところ、剝離強度は300gであって、実用上耐えられないものであった。

比較例2

製造例1で製造されたポリスチレンを、Tダイによって厚さ400μmのシートに成形した。

このシートの表面張力は3 4 dyne/cmを示し、 実施例2 と同様の方法で印刷適性を評価した。その結果、塗布、乾燥後の印刷面にセロテープを貼り剝がしたところ、容易に印刷面が剝がれてしまい、印刷適性が不十分であることがわかった。

比較例3

実施例2においてポリスチレンの延伸フィルムの代わりに、表面改質された二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東レ製、トレファン S645)を

50%RHの条件下で測定し、接着性の剝離強度はT字剝離方法で以下の条件にて行った。

剝離強度測定条件:試料幅 15 mm

引張速度 3 mm/min

実施例2

実施例1における二軸延伸フィルムに、本発明者らが試作したプラズマ処理装置を用い、0.5 Torrの真空中で酸素ガス雰囲気下においてプラスマ処理を行った。

得られたフィルムの表面張力は、5 2 dyne/cmであり、東洋インキ社製印刷用インキ(ポリメートGT)を塗布したところ、にじみもなく印刷適性は上々であり、95℃、30分間のポイル処理後においても、セロテープにより剝離することは無かった。またこのフィルムは、200℃で30分加熱しても無変形はほとんどなかった。

実施例3

実施例 2 において、処理密度条件を 1 4 W / ㎡・winとして得られた表面張力 4 0 dyne/cmのポリスチレンフィルムを用いたこと以外は、実施例 2 と

用いたこと以外は、実施例2と同様にしたところ、 印刷性、ポイル適性は良好であった。しかし200 でに加熱したところフィルムが溶融した。

比較例 4

実施例 2 においてポリスチレンの延伸フィルムの代わりに、表面改質された二軸延伸ポリエステルフィルム (東洋紡製、エステルフィルム E 5 1 0 0)を用いたこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。印刷性、2 0 0 ℃における耐熱性は良好であったが、ポイル処理後、基材のポリエステルフィルムが加水分解により脆くなり、使用に耐えないものであった。

(発明の効果)

以上の如く、本発明のスチレン系重合体の成形体は、該重合体が本来有する優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度等の物性に加え、喪面処理より表面張力が改善されたものである。そのため、本発明の成形体は、印刷性、耐ポイル性及び他の成形体との接着性に優れ、強固に接着した積層、シート、ラミネートなどの成形品を容易に製造する

ことができる。

したがって、本発明の成形体は、種々の工業用. 包装用などのフィルム、シート等の素材として広 く有効に利用される。

特許出願人 出光與産株式会社代理人 弁理士 大 谷 保